

УДК 550.42

## УРОВНИ НАКОПЛЕНИЯ И ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ И ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЕРТИКАЛЬНОМ РАЗРЕЗЕ ПОЙМЕННЫХ ПОЧВ ПРОТОКИ ЧЕРНИЛЬЩИКОВО р. ТОМИ

В.Ю. Берчук, Л.П. Рихванов, Ф. Готье-Ляфай \*

Томский политехнический университет,  
\*Центр геохимии поверхности, Университет Луи Пастера, г. Страсбург, Франция  
E-mail: berchuk@tpu.ru

*Изучены пойменные почвы р. Томи (протока Чернильщикова), находящейся в 30-ти километровой зоне Сибирского химического комбината. Определены уровни концентраций и характер вертикального распределения элементов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U), выявленных с помощью инструментального нейтронно-активационного анализа, а также уровни удельных активностей радиоактивных изотопов  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ , определённых с помощью альфа-спектрометрии. В качестве индикаторов загрязнения рассматриваются  $\text{Th}/\text{U}$  и  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  отношения. Обсуждаются источники, обуславливающие повышенные концентрации элементов в почвах.*

### Ключевые слова:

Радиоактивные элементы, окружающая среда, уран, торий, лантаноиды, актиноиды, плутоний, америций, европий, пойменные почвы, Сибирский химический комбинат, атомная энергетика.

### Key words:

Radioactive elements, environment, uranium, thorium, lanthanides, actinium series, plutonium, americium, europium, floodplain soils, Siberian chemical combine, nuclear power engineering.

### Введение

Вопросу изучения уровней накопления и характера распределения лантаноидов и актиноидов в различных компонентах природной среды в настоящее время уделяется большое внимание. Актуальность данного вопроса обусловлена увеличением концентраций элементов группы лантаноидов и актиноидов в окружающей среде. Причиной повышенного содержания этих элементов является техногенез [1, 2].

Основными источниками, увеличивающими концентрации антропогенных лантаноидов и актиноидов, являются испытания ядерного оружия в атмосфере, имевшие место в период с 1950–1963 гг., а также функционирование предприятий ядерно-топливного цикла [3].

Загрязнение техногенными радионуклидами, отмечающееся по всему земному шару, в основном, вызвано испытаниями ядерного оружия в атмосфере, в то время как функционирование предприятий ядерно-топливного цикла, особенно свя-

занное с наработкой оружейного плутония, создает локальное воздействие на близлежащие территории [4–8].

Влияние предприятий ядерно-топливного цикла (ЯТЦ) на окружающую среду фиксируется в различных средах (почва, донные отложения, торф, пылеаэрозольные выпадения). Одним из эффективных индикаторов загрязнения является почва, депонирующая свойства которой позволяют фиксировать загрязняющие элементы за длительный период времени [2, 9].

Опасность повышенных концентраций элементов в почве обусловлена ее участием в обмене веществ и энергией с компонентами биогеоценоза, включением в трофические цепи, влиянием на животных и человека [10]. В связи с этим изучение актиноидов и лантаноидов в почвенном разрезе является актуальным и позволяет оценить уровень загрязнения, характер распределения, динамику поступления элементов и выявить возможные источники загрязнения.

### Объекты и методы исследований

Для получения информации об уровнях накопления и характере распределения лантаноидов и актиноидов в пойменных почвах в сентябре 2004 г. сотрудниками Томского политехнического университета совместно с коллегами из Франции (Университет Луи Пастера – ULP, г. Страсбург) был произведен отбор проб пойменных почв. Место опробования расположено на правом берегу протоки Черныльщикова р. Томи, в 30 км зоне влияния Сибирского химического комбината (СХК) (рис. 1). Материал отобран в трех шурфах глубиной 49, 33 и 27 см, расположенных на разном высотном уровне относительно поверхности речной воды и на незначительном удалении друг от друга (рис. 2).

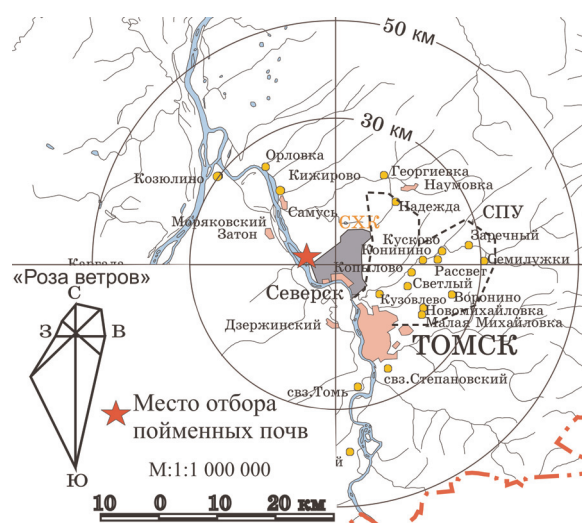


Рис. 1. Схема расположения проботбора

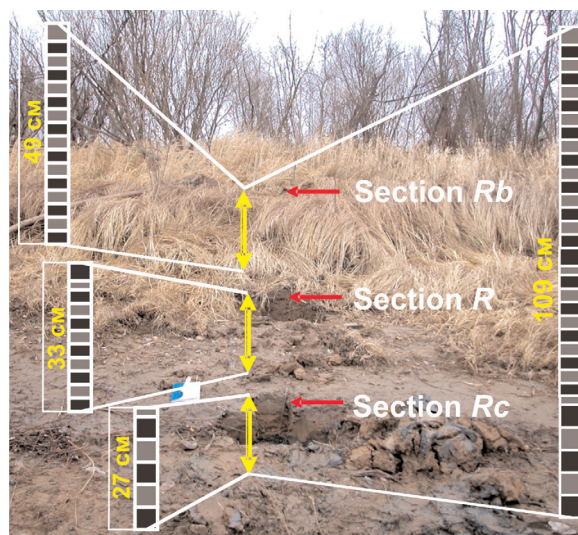


Рис. 2. Схема отбора проб

Отбор проб производился с таким учетом, чтобы нижняя проба верхнего профиля находилась

на одном уровне с верхней пробой нижележащего профиля, что позволяет изучать все три профиля как один почвенный разрез. Необходимо учитывать то, что переходы между профилями могут явиться причиной изменения характера вертикального распределения элементов.

Отличие вещественного состава одного профиля от другого обусловлено как почвенными процессами, так периодичностью и интенсивностью затопления профилей в периоды весеннего половодья и летне-осенних паводков. Наиболее часто затопляемым является профиль *Rc*, почвенные пробы которого имеют песчанно-глинистый состав, с преобладанием глинистой составляющей, особенно в нижней части разреза.

Подтопление профиля *R* происходит реже, чем профиля *Rc*. Отмечается преобладание глинистых компонентов в профиле *R*, по сравнению с нижележащим профилем. Кроме того верхние пробы профиля *R* характеризуются наличием растительных включений.

Затопление профиля *Rb* происходит редко, только при высоком подъеме вод в период весеннего половодья и летне-осенних паводков. В составе проб данного профиля преобладает песчаная составляющая, верхняя часть значительно обогащена растительными включениями.

Интервал опробования составлял 3...5 см, вес проб варьировал от 0,3 до 0,5 кг. Пробы высушивались, подготавливались и отправлялись на анализ в лаборатории. Определение элементов проводилось методом инструментального нейтронно-активационного анализа на базе исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т Томского политехнического университета (аналитики А.Ф. Судыко, Л.В. Богутская). Анализ радиоактивных изотопов проводился методами альфа- и гамма-спектрометрии в лаборатории рассеяния нейтронов, Институт Пауля Шеррера, Швейцария.

Подготовка пробы при определении радиоактивных изотопов заключалась в озолении (для исключения органической составляющей), выщелачивании азотной кислоты (для устранения нежелательных частиц (органических или нерастворимых)). Полученный раствор подвергался различным методам обработки в соответствии с радионуклидным анализом: хроматографии (*Sr*) или электроосаждения (*Pu*, *Am*). Отфильтрованные частицы помещались в альфа- ( $^{238-239-240}\text{Pu}$ , *Am*) или гамма- ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ) спектрометр, в котором производился подсчет количества распадов и вычислялась удельная активность образца. Активность изотопов плутония определялась в помещении высшего класса чистоты.

### Результаты

Полученные с помощью инструментального нейтронно-активационного анализа результаты представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Содержание некоторых лантаноидов, урана и тория в пойменных почвах протоки Черныльщикова, р. Томь, г/т

Проба	Глубина, см	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Th	Th/U
Rb-1	2,0	32,9	109,2	4,7	2,0	0,9	3,6	0,4	5,5	14,2	2,6
Rb-2	5,5	35,2	98,0	5,2	2,2	1,3	3,1	0,5	4,7	12,9	2,7
Rb-3	8,5	40,0	123,2	5,5	2,6	1,8	3,4	0,5	7,0	13,6	1,9
Rb-4	11,5	30,4	90,6	5,1	1,6	1,2	2,7	0,4	5,9	9,3	1,6
Rb-5	14,5	18,3	71,5	2,8	1,5	1,0	1,7	0,3	2,6	7,3	2,8
Rb-6	17,5	18,0	78,9	2,8	1,3	0,9	1,7	0,3	2,8	6,6	2,4
Среднее 6 проб	29,1	95,2	4,4	1,9	1,2	2,7	0,4	4,8	10,7	2,2	
Rb-7	20,5	17,2	72,0	2,6	1,1	0,7	1,6	0,2	2,6	6,3	2,4
Rb-8	23,5	19,6	75,5	3,0	1,1	1,0	1,5	0,2	1,6	6,0	3,8
Rb-9	26,5	20,9	80,1	3,0	1,3	1,0	1,7	0,2	1,6	6,9	4,3
Rb-10	29,5	17,4	61,8	2,4	1,3	0,7	1,8	0,2	2,0	6,0	3,0
Rb-11	32,5	16,3	75,5	2,5	1,3	0,7	1,5	0,2	1,9	6,4	3,4
Rb-12	35,5	21,6	85,4	2,7	1,5	0,9	2,0	0,2	2,1	6,5	3,1
Rb-13	38,5	19,9	76,5	3,3	1,8	1,1	2,0	0,3	0,5	7,8	15,6
Rb-14	41,5	18,3	75,8	2,7	1,4	0,9	2,0	0,3	1,9	7,8	4,1
Rb-15	44,5	19,0	75,8	2,7	1,4	1,1	1,9	0,2	2,3	7,3	3,2
Rb-16	47,5	22,7	78,5	3,5	1,3	1,0	2,4	0,3	3,3	8,7	2,6
Среднее Rb	23,0	83,0	3,4	1,5	1,0	2,2	0,3	3,0	8,4	3,7	
R-1	51,0	21,2	63,7	3,5	1,5	0,8	2,2	0,4	3,4	5,7	1,7
R-2	54,0	17,7	66,1	2,6	1,5	0,8	1,7	0,2	1,8	6,3	3,5
R-3	56,5	15,1	56,5	3,1	1,4	1,2	2,1	0,3	0,5	4,9	9,8
R-4	59,5	16,2	69,6	3,3	1,3	1,0	2,1	0,3	1,9	6,6	3,5
R-5	62,5	17,0	73,1	3,5	1,4	0,8	1,7	0,2	1,0	7,3	7,3
R-6	65,5	25,7	69,2	4,4	1,5	1,0	3,6	0,5	4,0	8,4	2,1
R-7	68,5	22,2	76,6	4,1	1,5	1,0	2,6	0,4	3,0	8,1	2,7
R-8	71,5	24,4	79,9	4,2	1,5	1,1	2,8	0,4	0,5	7,4	14,8
R-9	74,5	20,0	72,7	3,5	1,7	1,3	2,5	0,4	2,4	9,4	3,9
R-10	77,5	31,2	100,2	5,2	1,9	1,6	3,7	0,4	3,5	11,4	3,3
R-11	80,5	40,3	143,6	6,7	3,1	2,0	3,4	0,6	3,5	19,7	5,6
Среднее R	22,8	79,2	4,0	1,7	1,1	2,6	0,4	2,3	8,7	5,3	
Rc-1	83,0	21,5	96,3	4,6	1,8	1,0	1,6	0,2	2,5	5,9	2,4
Rc-2	86,5	35,8	105,3	5,5	2,3	1,5	3,4	0,5	4,4	11,6	2,6
Rc-3	91,5	33,7	101,4	5,6	1,9	1,4	3,7	0,5	3,0	11,4	3,8
Rc-4	96,5	35,2	113,4	5,9	2,6	1,7	4,1	0,5	3,3	14,5	4,4
Rc-5	101,5	36,1	117,2	5,9	3,0	1,5	3,5	0,5	2,6	14,6	5,6
Rc-6	106,5	34,4	120,2	6,0	2,6	1,8	3,5	0,5	3,2	13,7	4,3
Среднее Rc	32,8	109,0	5,6	2,4	1,5	3,3	0,5	3,2	12,0	3,8	
Среднее по разрезу	24,7	86,5	4,0	1,7	1,1	2,5	0,3	2,8	9,1	4,3	

Удельные активности радиоактивных изотопов семейства лантаноидов и трансурановых элементов, определенные в лаборатории рассеяния нейтронов (Институт Пауля Шеррера), приведены в табл. 2.

Уровни удельных активностей радиоизотопов в нижней части профиля *R* и профиле *Rc* имеют значения ниже предела обнаружения анализа.

### Обсуждение результатов

Средние значения концентраций элементов каждого профиля (*Rb*, *R*, *Rc*) отличаются. Большинство элементов (*Sm*, *Eu*, *Tb*, *Yb*, *Lu*, *Th*) имеют тенденцию повышения уровней концентрации в ряду *Rb*-*R*-*Rc*. Наиболее высокие значения, характерные для профиля *Rc*, обусловлены тем, что кроме воздушного пути поступления элементов значительную роль в обогащении профиля имеет водный путь. Кроме того, содержание тонкодисперсной фракции глинистых минералов, играющей роль сорбента для многих элементов [11, 12], увеличивается с глубиной в вертикальном разрезе

и обуславливает повышение концентраций элементов в профиле *Rc*, достигающих уровня профиля *Rb*, в который элементы поступают только аэрогенным путем.

Распределение лантаноидов, *U*, *Th* в вертикальном разрезе, объединяющим все три профиля, представлено на рис. 3. Отмечается сходное поведение лантаноидов, обусловленное близостью химических свойств элементов [11].

Повышенные содержания отмечаются в приповерхностном 15 см слое почвы, с пиком максимальных концентраций, фиксируемом на глубине 8,5 см, и довольно резком снижении значений на глубине 14...20 см. Увеличение значений концентрации лантаноидов также отмечается на глубине около 80 см.

Антропогенное аэрозольное влияние и наличие гумусового горизонта, выступающего в качестве геохимического барьера, являются основными факторами повышенных концентраций элементов в приповерхностном слое почвы.

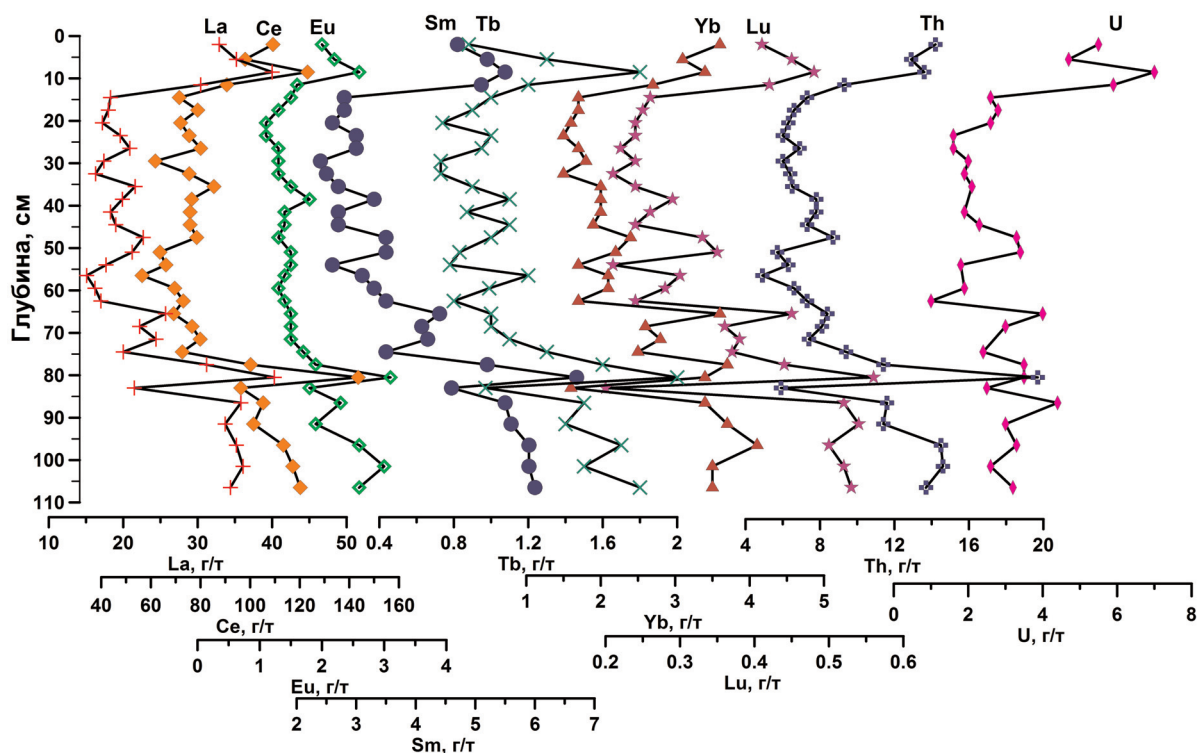
**Таблица 2.** Удельные активности (Бк/кг) воздушно-сухой пробы изотопов Eu, некоторых трансурановых элементов и их отношения в пойменной почве протоки Черныльщицево, р. Томь

Проба	Глубина, см	$^{152}\text{Eu}$	$^{154}\text{Eu}$	$^{241}\text{Am}$	$^{238}\text{Pu}$	$^{239+240}\text{Pu}$	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$
Rb-1	2,0	115±4	31±2	18±2	0,53±0,03	27,5±0,6	0,019
Rb-2	5,5	131±4	35±3	18±2	0,55±0,03	39,8±0,9	0,014
Rb-3	8,5	106±4	23±2	8,3±1,3	0,62±0,03	36,1±0,9	0,017
Rb-4	11,5	101±4	21±2	4,2±0,9	0,48±0,04	32,5±0,9	0,015
Rb-5	14,5	73±3	10±1	4,1±0,9	0,44±0,04	32,6±0,9	0,014
Rb-6	17,5	38±2	4±1	3,5±0,8	0,63±0,04	31,2±0,9	0,02
Rb-7	20,5	21±3	2±1	1,5±0,7	0,33±0,04	17,4±0,9	0,019
Rb-8	23,5	8±2	<2	0,7±0,4	0,11±0,02	5,5±0,3	0,021
Rb-9	26,5	<2	<2	<0,5	0,02±0,01	0,99±0,08	0,019
Rb-10	29,5	<2	<2	<0,5	0,02±0,01	1,11±0,08	0,017
Rb-11	32,5	<2	<2	<0,5	–	–	–
Rb-12	35,5	<2	<2	<0,5	0,01±0,01	0,86±0,05	0,011
Rb-13	38,5	<2	<2	<0,5	–	–	–
Rb-14	41,5	<2	<2	<0,5	0,01±0,01	0,75±0,05	0,013
Rb-15	44,5	<2	<2	<0,5	–	–	–
Rb-16	47,5	<2	<2	<0,5	–	–	–
R-1	51,0	–	–	–	–	–	–
R-2	54,0	–	–	–	<0,01	0,18±0,03	<0,05
R-3	56,5	–	–	–	<0,01	0,09±0,02	<0,05
R-4	59,5	–	–	–	<0,01	0,04±0,02	<0,05

Значения удельных активностей  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  с учетом периода полураспада пересчитаны на 2011 г.,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$  приведены без пересчета (2004 г.).

В нижней части разреза пик повышенных концентраций может быть обусловлен дополнительным поступлением элементов водным путем, а также сменой состава почв на границе разрезов R-Rc.

С целью оценки уровня загрязнения изучаемых проб проведено сравнение средних значений концентраций элементов в вертикальном разрезе с данными, характеризующими земную кору, почвы, ноосферу, подзолистые почвы Томской области, табл. 3.



**Рис. 3.** Распределение лантаноидов и актиноидов в почвенном разрезе



**Таблица 3.** Среднее содержание лантаноидов, урана и тория в различных геологических образованиях, ноосфере и исследуемых почвах, г/т

Геологическая среда	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Th	U	Th/U	Источник
Земная кора	29,0	70,0	8,0	1,3	4,3	0,3	0,8	13,0	2,5	5,2	[13]
Подзолистые почвы	17,3	33,4	3,9	1,4	0,1	0,9	0,2	3,7	0,5	7,4	[14]
Почвы СССР	29,0	56,0	6,5	0,6	0,6	0,6	0,6	7,8	2,0	3,9	[15]
Кларк ноосферы	12,0	32,0	4,5	0,6	0,6	1,9	0,5	7,6	1,9	4,0	[16]
Исследуемый разрез (среднее значение)	24,7	86,5	4,0	1,7	1,1	2,5	0,3	2,8	9,1	4,3	Данные табл. 1

Исследуемые почвы имеют повышенные концентрации лантаноидов в сравнении со значениями, характеризующими подзолистые почвы, принимаемые за фоновые значения Томской области. Содержание Ce, Eu, Yb в исследуемых почвах превышает их концентрацию в земной коре. Отмечаются повышенные концентрации Ce, Eu, Tb, Yb, Lu в исследуемых почвах в сравнении со значениями, выявленными в почвах СССР. Сравнивая содержания элементов в изучаемом разрезе с содержаниями в ноосфере, отмечаем повышенные концентрации в изучаемом разрезе следующих элементов: La, Ce, Eu, Tb, Yb.

Таким образом, уровни концентраций многих элементов изучаемого разреза имеют повышенные значения в сравнении с другими природными средами, что может быть обусловлено влиянием антропогенного фактора.

Наряду с лантаноидами, в пойменных почвах были выявлены элементы группы актиноидов: уран и торий (табл. 1, рис. 3). Как известно, семейство лантаноидов (4f-элементов) является химическим аналогом семейства актиноидов (5f-элементов), что обуславливает сходное поведение и распределение данных групп элементов.

В вертикальном разрезе отмечается уменьшение средних значений тория в ряду *Rc-R-Rb*, в то время как для урана характерна следующая последовательность: *Rb-Rc-R*. Вертикальное распределение тория сходно с распределением лантаноидов и характеризуется повышенными концентрациями в приповерхностном 14,5 см слое профиля *Rb* и общей тенденцией увеличения содержаний с увеличением глубины для всего вертикального разреза за исключением верхних 14,5 см.

Распределение урана имеет сходство с распределением тория и лантаноидов, проявляющееся в обогащении приповерхностного 11,5 см слоя почвы. С увеличением глубины разреза явно выраженных общих закономерностей распределения урана, лантаноидов и тория не наблюдается, кроме того в одной пробе профиля *Rb* и двух пробах профиля *R* концентрации урана находятся ниже предела обнаружения анализа.

Причинами отличий вертикального распределения урана от лантаноидов и тория могут быть хи-

мические свойства и характер поступления урана в изучаемые объекты.

Сопоставим уровни концентраций урана и тория в исследуемых пробах с другими почвами. Содержание урана в почвах СССР оценивается на уровне 2 г/т, тория 7,8 г/т [15], в почве заказника «Томского», принимаемого за фон, 0,5 и 3,7 г/т [14], соответственно. Средние значения, характеризующие Томскую область, по урану оцениваются 2,5; торию 10,8 г/т [17]. Полученные в результате исследований данные в целом по вертикальному разрезу для урана составляют 2,8 г/т, тория 9,1 г/т.

Таким образом, содержание урана и тория в исследуемых пробах характеризуется повышенными значениями, особенно по отношению к уровням концентраций, принимаемым за фоновые значения, что может быть обусловлено влиянием антропогенного источника.

Для выявления источника загрязнения в качестве индикатора довольно часто используется торий-урановое соотношение (Th/U), значение которого для большинства генетических типов почв изменяется в интервале 2,5...5. Значение отношений Th/U ниже 2,5 (урановая природа) характеризует почвы, подвергшиеся воздействию предприятий ЯТЦ [17].

В табл. 3 приведены значения торий-урановых соотношений, характеризующие различные геологические среды. Изменение значений Th/U фиксируется в диапазоне 3,9...7,4.

Среднее значение отношения Th/U изучаемых почв составляет 4,3, в профилях варьируя от 3,7 до 5,3. В приповерхностной части почвы (верхние 6 проб) Th/U соотношение имеет значение 2,2, что указывает на воздействие предприятия ЯТЦ и согласуется с ранее проведенными исследованиями [17].

Деятельность Сибирского химического комбината, связанная с использованием, переработкой, получением радиоактивных материалов, обуславливает специфику загрязняющих веществ. В пробах, отобранных на территориях, прилегающих к подобного рода предприятиям (ПО «Маяк», Челябинская область; Горный химический комбинат, Красноярск), фиксируется загрязнение радиоактивными изотопами, которые образуются в результате осколочного деления, ядерных реакций присоединения, активации [3, 7, 8, 18].

В изучаемых почвах выявлены элементы техногенного происхождения (табл. 2). Европиевые изотопы ( $^{152}\text{Eu}$  с периодом полураспада  $T_{1/2}=13,3$  л,  $\text{Eu}^{154}$  ( $T_{1/2}=8,6$  л)) образуются в результате деления ядер  $^{238}\text{U}$  под воздействием тепловых нейтронов, тогда как трансурановые элементы  $^{241}\text{Am}$  ( $T_{1/2}=430$  л),  $^{238}\text{Pu}$  ( $T_{1/2}=87,7$  л),  $^{239+240}\text{Pu}$  ( $\text{Pu}^{239}$   $T_{1/2}=2,41\cdot 10^4$  л,  $\text{Pu}^{240}$   $T_{1/2}=6737$  л) – в результате поглощения нейтронов.

Изотопы  $^{152}\text{Eu}$  и  $^{154}\text{Eu}$  были обнаружены в почвенном разрезе только в профиле *Rb*, и их присутствие в концентрациях выше предела обнаружения анализа установлено до глубины ~26 см. Характер

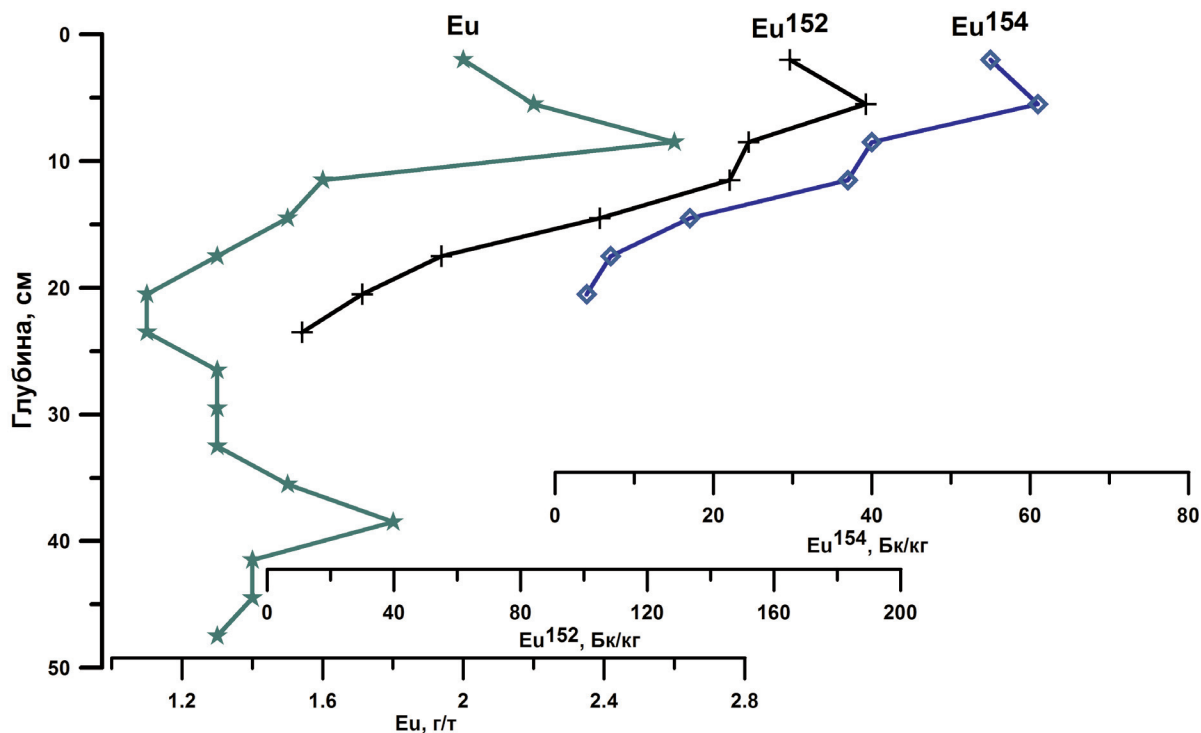


Рис. 4. Распределение изотопов Eu в вертикальном разрезе пойменных почв

вертикального распределения радиоактивных изотопов европия идентичен, рис. 4. Отмечается уменьшение удельной активности изотопов с увеличением глубины разреза, за исключением верхних ~5 см, где наблюдается обратная зависимость. Максимальные уровни удельных активностей  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$  приурочены к приповерхностному слою почвы (2...5,5 см) и составляют 131 и 35 Бк/кг, соответственно.

Наряду с короткоживущими изотопами Eu был выявлен изотоп  $^{134}\text{Cs}$  ( $T_{1/2}=2,1$  л) [5].

Поведение и распределение техногенных радиоактивных изотопов Eu в вертикальном разрезе сходно с поведением общей суммы Eu, включая его нерадиоактивные аналоги (рис. 4). Отмечается тенденция увеличения значений с увеличением глубины в верхней части разреза ( $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$  (0...5,5 см), для общей суммы Eu (0...8,5 см)) и уменьшения значений с увеличением глубины в интервале глубин 8,5...26 см.

Пики максимальных значений радиоактивных изотопов и суммы всех изотопов Eu, включая нерадиоактивные аналоги, не совпадают. Причинами несовпадения пиков может являться отличие форм поступления радиоактивных изотопов от нерадиоактивных аналогов в уже сформировавшейся почве, а также характер поведения изотопов в почве, особенно в первые годы после поступления. Лишь со временем формы нахождения радионуклидов могут меняться, и они начнут включаться в миграционные циклы, характерные для их изотопных носителей [19].

Высокие удельные активности короткоживущих радиоизотопов европия и цезия могут свиде-

тельствовать о загрязнении территории в недалеком прошлом, либо о значительном загрязнении в более отдаленном времени и указывают на влияние локального источника. Глобальные выпадения короткоживущих изотопов, с учетом периода полураспада, к настоящему времени либо не должны быть обнаружены, либо должны иметь незначительные удельные активности.

Высокие значения удельных активностей техногенных трансурановых элементов  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ , выявленные в изучаемых пробах, указывают на выраженное антропогенное воздействие на изучаемую территорию.

Радиоактивный изотоп  $^{241}\text{Am}$  был обнаружен в профиле *Rb* и прослеживался до глубины 25 см. Вертикальное распределение  $^{241}\text{Am}$  характеризуется уменьшением значений удельной активности с увеличением глубины разреза. Максимальные значения приурочены к приповерхностному слою почвы (8,5 см) и достигают величины 18 Бк/кг.

Количество  $^{241}\text{Am}$  может увеличиваться с течением времени, так как кроме наработки в ядерных реакциях присоединения он может образовываться в результате распада короткоживущего  $^{241}\text{Pu}$  ( $T_{1/2}=15$  л). В связи с этим актуальность изучения и экологическая опасность  $^{241}\text{Am}$  будет оставаться высокой на протяжении долгого времени, учитывая то, что период его полураспада составляет 430 лет.

Изотопы плутония были выявлены в профилях *Rb*, *R* и фиксировались в вертикальном разрезе до глубины 41,5 ( $^{238}\text{Pu}$ ) и 59,6 см ( $^{239+240}\text{Pu}$ ).

Распределение  $^{238}\text{Pu}$  и  $^{239+240}\text{Pu}$  имеет схожий характер. Отмечаются повышенные удельные актив-

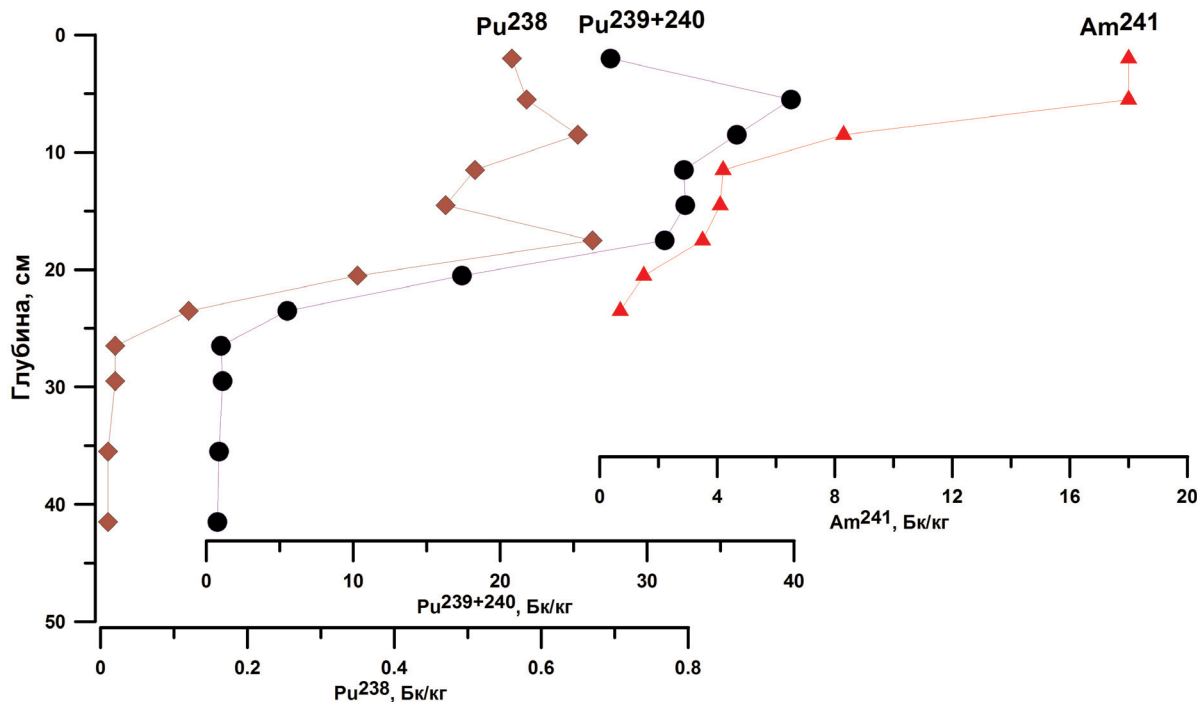


Рис. 5. Распределение трансурановых элементов в вертикальном разрезе пойменных почв

ности в верхнем 22 см слое, с довольно резким последующим снижением значений при увеличении глубины разреза.

Отличие характеров вертикального распределения  $^{238}Pu$  и  $^{239+240}Pu$  в интервале 0...22 см может быть обусловлено проявлением различных геохимических свойств изотопами плутония в природных средах, а также характером и периодичностью поступления данных изотопов от техногенного источника.

Для оценки уровня загрязнения плутонием сравним полученные значения удельных активностей  $^{238}Pu$  и  $^{239+240}Pu$  с данными, характеризующими «глобальные выпадения», и со значениями, характерными для территорий, загрязненных в результате функционирования и аварий предприятий ЯТЦ (табл. 4).

Уровни загрязнения изотопами плутония, характеризующие «глобальные выпадения», в основном связаны с испытаниями ядерного оружия в атмосфере и фиксируются по всему земному шару. Отмечается зависимость уровня «глобальных выпадений» от широты, особенно в северном полушарии.

Для изучаемой территории исследования по выявлению значений, характеризующих «глобальные выпадения», не проводились, поэтому используем данные, характеризующие 50...60° с.ш. территории европейских стран с установленными значениями:  $^{238}Pu=0,044\pm0,004$  мКи/км<sup>2</sup>,  $^{239+240}Pu=1,3\pm0,2$  мКи/км<sup>2</sup> (1970 г.) [3, 6]. Производим пересчет единиц измерения мКи/км<sup>2</sup> в Бк/м<sup>2</sup> и для  $^{238}Pu$  с периодом полураспада 87,7 лет корректируем значение на 2011 г. Таким образом, уровни удельных активностей составляют:  $^{238}Pu=1,2$  Бк/м<sup>2</sup>,  $^{239+240}Pu=48,1$  Бк/м<sup>2</sup>.

Уровни загрязнения изотопами плутония, фиксируемые на территориях, подвергшихся влиянию предприятий ЯТЦ, характеризуются повышенными значениями в сравнении со значениями, характерными для «глобальных выпадений». В 30-ти километровой зоне таких предприятий, как ПО «Маяк» (Челябинская область), Горный химический комбинат (ГХК) (Красноярский край) и Сибирский химический комбинат (изучаемые пробы) фиксируются значения удельных активностей изотопов плутония, превышающих глобальные выпадения в несколько раз (табл. 4).

По уровню загрязнения плутониевыми изотопами на территории Красноярского края выделяется три группы почв:

- почвы с фоновым глобальным загрязнением, свободным от влияния ГХК (диапазон варьирования удельной активности плутония составляет от 0,1 до 2 Бк/кг, при среднем значении  $0,34\pm0,32$  Бк/кг);
- почвы 20 км зоны ГХК, дополнительно загрязненные плутонием газоаэрозольных выбросов комбината (диапазон варьирования от 0,1 до 11 Бк/кг, среднее значение  $0,69\pm1,28$  Бк/кг);
- пойменные почвы р. Енисей на участке реки протяженностью 1500 км ниже по течению от г. Железногорска, Красноярский край, загрязненные плутонием, содержащимся в жидких сбросах ГХК (диапазон варьирования от 0,1 до 50 Бк/кг, среднее значение  $5,60\pm8,22$  Бк/кг) [21].

Исследуемые нами пробы характеризуются значениями, сопоставимыми со значениями, характерными для пойменных почв р. Енисей, которые подверглись загрязнению в результате функциони-

рования ГХК, а также значениям, характеризующими почвы территории, подвергшиеся влиянию деятельности ПО «Маяк» (табл. 4).

**Таблица 4.** Уровни удельных активностей изотопов плутония ( $\text{Бк}/\text{м}^2$ ) и их отношения в почвах различных регионов

Источники загрязнения	$^{238}\text{Pu}$	$^{239+240}\text{Pu}$	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	Источник
Глобальные выпадения	1,20	48,10	0,025	[3]
Близлежащие территории предприятий ядерно-топливного цикла				
ПО Маяк (Башакуль, в 27 км) Челябинская область	25,00	710,00	0,030	[8]
Горный химический комбинат, средние значения о. Городской (дальняя зона)	7,41*	443,30*	0,020	[7]
Изучаемый разрез	4,07*	245,17*	0,017	–
Территории, загрязненные в результате аварии на Чернобыльской АЭС				
Белоруссия	25,40	48,10	0,530	[21]
Польша	1,20	3,20	0,370	[22]

\*Для перевода значений  $\text{Бк}/\text{кг}$  в  $\text{Бк}/\text{м}^2$  использовали значение плотности почв  $1300 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

Для выявления источников загрязнения плутонием в качестве индикатора как российскими, так и зарубежными авторами используются значения  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  соотношения [4, 7, 18, 20, 21]. Применение данного индикатора основано на сопоставлении величин плутониевых соотношений, характеризующих разные источники. Так глобальные выпадения  $50...60^\circ \text{ с.ш.}$  характеризуются значением плутониевого соотношения 0,034 (1970 г.) [3], что с коррекцией на 2011 г. составляет 0,025. Территории, подвергшиеся влиянию локальных источников, характеризуются смещением значений изотопных отношений в одну или другую сторону по отношению к величине, характеризующей глобальные выпадения. Воздействие предприятий, занимающихся производством оружейного плутония, сдвигает значение изотопного соотношения в сторону уменьшения [7, 20], тогда как газоаэрозольные выбросы атомных электростанций и выбросы при нештатных ситуациях — в сторону увеличения [21, 22].

Изучаемые пробы характеризуются пониженным изотопным  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  соотношением (табл. 4) в сравнении с глобальными выпадениями, что указывает на дополнительную эмиссию изотопов  $^{239+240}\text{Pu}$  от локального источника, которым является Сибирский химический комбинат.

## Выводы

В результате изучения пойменных почв протоки Черныльшиково р. Томи установлены уровни накопления и характер вертикального распределения лантаноидов (La, Ce, Sm, Eu,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ , Tb, Yb, Lu) и актиноидов (U, Th,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ ).

В вертикальном разрезе участки повышенных концентраций лантаноидов отмечаются в приповерхностном слое почвы и на глубине около 80 см. Характер распределения тория аналогичен распределению лантаноидов. Вертикальное распределение урана характеризуется повышенными концентрациями, приуроченными к приповерхностному слою.

Уровни накопления многих изучаемых элементов группы лантаноидов превосходят значения, характерные для других почв. Причинами повышенных концентраций лантаноидов в верхней части разреза, вероятнее всего, является влияние антропогенного источника, в то время как обогащение нижней части разреза связано с его интенсивным периодическим затоплением и повышенным содержанием глинистой составляющей.

Удельные активности трансурановых элементов ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ ) значительно превышают уровень «глобальных выпадений» и сравнимы со значениями, характеризующими территории, подвергшиеся радиоактивному загрязнению в результате деятельности предприятий ядерно-топливного цикла.

Высокие удельные активности короткоживущих радиоактивных изотопов  $^{152}\text{Eu}$  и  $^{154}\text{Eu}$ , фиксируемые в верхней части разреза, указывают на локальный источник, которым, вероятней всего, является Сибирский химический комбинат.

Вертикальное распределение радиоактивных изотопов ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ) характеризуется повышенными значениями, отмечающимися в приповерхностной части вертикального разреза.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aubert D., Stille P. Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2002. — V. 66. — № 19. — P. 3339–3350.
2. Рихванов Л.П. Эколого-геохимические особенности природных сред Томского района и заболеваемость населения. — Томск: Изд-во Серкова Т.И., 2006. — 216 с.
3. Perkins R.W., Thomas C.W. Worldwide fallout. In *Transuranic elements in the Environment: Tech. Inf. Center US Department of Energy: DOE/TIC-22880* / ed. W.C. Hanson. — Washington, D.C., 1980. — P. 53–82.
4. Dufa C., Renaud P.  $^{238}\text{Pu}$  and  $^{239+240}\text{Pu}$  inventory and distribution through the lower Rhone valley terrestrial environment (Southern France) // *Science of the Total Environment*. — 2005. — V. 348. — P. 164–172.
5. Gauthier-Lafaye F., Pourcelot L., Eikenberg J., Beer H., Le Roux G., Rikhvanov L.P., Stille P., Renaud Ph., Mezhibor A. Radioisotope contaminations from releases of the Tomsk-Seversk nuclear facility (Siberia, Russia) // *Journal of Environmental Radioactivity*. — 2008. — V. 99. — № 4. — P. 680–693.
6. Hardy E.P., Krey P.W., Volchok H.L. Global inventory and distribution of fallout plutonium // *Nature*. — 1973. — V. 241. — P. 444–445.
7. Сухоруков Ф.В., Дерерменджи А.Г., Белоліпецкий В.М. Закономерности распределения и миграции радионуклидов в долине реки Енисей. — Новосибирск: СО РАН, филиал «Гео», 2004. — 286 с.



8. Уткин В.И., Чеботина М.Я., Евстигнеев А.В., Любашевский Н.М. Особенности радиационной обстановки на Урале. — Екатеринбург: УрО РАН, 2004. — 151 с.
9. Рихванов Л.П., Нарзулаев С.Б., Язиков Е.Г. и др. Геохимия почв и здоровье детей Томска. — Томск: Изд-во ТПУ, 1993. — 142 с.
10. Коробова Н.Л. Экология почв. — Магнитогорск: Изд-во Магнитогорского ГТУ, 2000. — 168 с.
11. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. — М.: Наука, 2006. — 360 с.
12. Титаева Н.А. Геохимия природных радиоактивных рядов распада. — М.: ГЕОС, 2005. — 226 с.
13. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. — 1962. — № 7. — С. 555–572.
14. Язиков Е.Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. — Томск, 2006. — 47 с.
15. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: справочник: В 6 кн. / под ред. Э.К. Буренкова. — М.: Экология, 1997. — Кн. 6: Редкие f-элементы. — 607 с.
16. Глазовская М.А. Касимов Н.С. Теплицкая Т.А. Ландшафтно-геохимические основы фонового мониторинга природной среды. — М.: Наука, 1989. — 264 с.
17. Рихванов Л.П. Общие и региональные проблемы радиоэкологии. — Томск: Изд-во ТПУ, 1997. — 384 с.
18. Рихванов Л.П. Радиоактивные элементы в окружающей среде и проблемы радиоэкологии. — Томск: STT, 2009. — 430 с.
19. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. — М.: Изд-во МГУ, 2000. — 336 с.
20. Агурова В.П. Плутоний в почвах Красноярского края: дис. ... канд. биол. наук. — Красноярск, 2001. — 145 с.
21. Michel H., Gasparro J., Barci-Funel G., Dalmaso J., Ardisson G., Sharovarov G. Radioanalytical determination of actinides and fission products in Belarus soils // Talanta — 1999. — V. 48. — P. 821–825.
22. Mietelski J.W., Bogdan W. Plutonium from Chernobyl in Poland // Appl. Radiat. Isot. — 1995. — V. 46. — № 11. — P. 1203–1211.

Поступила 11.04.2011 г.

УДК 621.039.7

## КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ НИЗКО- и СРЕДНЕРАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ С УЧЕТОМ ЗАЩИТЫ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПАУНДОВ ОТ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

О.А. Горбунова, С.Е. Винокуров

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва  
E-mail: olg-gorbunova@yandex.ru

*Впервые установлено, что применение биоцидного полимера класса полигексаметиленгуанидинов в технологиях цементирования жидких и твердых радиоактивных отходов низкой и средней активности позволяет не только предотвратить микробиологическую деструкцию цементных компаундов при длительном хранении в приповерхностных хранилищах, но и улучшить ряд важных технологических параметров процесса цементирования, повысить прочностные свойства конечного продукта, увеличить степень наполнения по отходам конечных компаундов и расширить ассортимент радиоактивных отходов, принимаемых на цементирование.*

### **Ключевые слова:**

Радиоактивные отходы, цементирование, микробиологическая деструкция, биоцидные добавки, полигексаметиленгуанидин, суспензирование, пропитка, цементный компаунд, микроструктура, прочность на сжатие.

### **Key words:**

Radioactive waste, cementation process, microbial corrosion, biocide additive, polyhexamethyleneguanidine, slurryfication, impregnation, cement compound, microstructure, compression strength.

Наиболее распространенным способом кондиционирования радиоактивных отходов (РАО) низкой и средней активности (НАО и САО) является цементирование, позволяющее получать с небольшими капитальными и эксплуатационными затратами неогорючий конечный продукт, удовлетворяющий нормативным требованиям ГОСТ Р 51883-2002 [1]. В настоящее время контроль качества цементированных НАО и САО не учитывает микробиологическую деструкцию цементной матрицы. Однако потенциальные субстраты для развития микробиоты в составе отходов при долговременном хранении в условиях хранилищ делают возможным биогенное нарушение микроструктуры цементной матрицы (появление микропор, трещин, полостей). Это ухудшает

иммобилизационные свойства цементной матрицы (прочность на сжатие, морозостойкость, стойкость фиксации радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ) и снижает безопасность долговременного хранения.

Целью работы является повышение надежности и безопасности долговременного хранения кондиционированных НАО и САО за счет разработки и внедрения научно обоснованных технических решений по защите цементных компаундов от микробиологической деструкции.

Проведенными в ГУП МосНПО «Радон» многолетними экспериментальными исследованиями [2–4] впервые доказано, что при длительном хранении в условиях приповерхностных хранилищ кондиционированных РАО (средняя температура в за-